

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062937 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
17/06

[DE/DE]; Liebfrauenstr. 35, 40591 Düsseldorf (DE).
RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstr. 168, 40589
Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00881

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Januar 2002 (29.01.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
UA, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 05 801.2 7. Februar 2001 (07.02.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEBER, Henriette

(54) Title: WASHING AND CLEANING AGENTS COMPRISING FINE MICROPARTICLES WITH CLEANING AGENT
COMPONENTS

(54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL UMFASSEND FEINE MIKROPARTIKEL MIT REINIGUNGSMIT-
TELBESTANDTEILEN

(57) Abstract: The invention relates to a washing and cleaning agent, whereby the washing and cleaning agent comprises fine
microparticles, said fine microparticles themselves comprising one or several washing and cleaning agent components.

(57) Zusammenfassung: Die Vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel, wobei das Wasch- und Reinigungs-
mittel feine Mikropartikel umfasst, worin die feine Mikropartikel einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile
aufweisen.

WO 02/062937 A1

**„Wasch- und Reinigungsmittel umfassend feine Mikropartikel mit
Reinigungsmittelbestandteilen“**

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die feine Mikropartikel mit Reinigungsmittelbestandteilen aufweisen, deren Verwendung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Wasch- und Reinigungsmittel geeignet zur Reinigung von harten und weichen Oberflächen sind im Stand der Technik gut bekannt. Wasch- und Reinigungsmittel die Reinigungsmittelbestandteile in fester Form aufweisen, hierzu zählen beispielsweise Pulver, Tabletten und Lösungen sowie Gele die Feststoffpartikel enthalten, haben den Nachteil, das beim Lösen solcher Partikel die Gefahr einer Vergelung besteht.

So weisen Wasch- und Reinigungsmittelpartikel beim Dispergier- und Auflösungsprozeß zu Beginn der Auflösungsphase im wäßrigen Medium nach einigen Minuten Auflösungszeit eine "Korona" um das Waschmittelteilchen herum auf. Dies ist eine Gelphase, häufig mit flüssigkristallinen Phasen, die den weiteren Diffusionsprozeß und damit die Auflösungsgeschwindigkeit stark behindern kann(= Vergelungseffekt).

So tritt insbesondere bei Waschmitteln beim Lösen von Reinigungsmittelaktivstoffen, beispielsweise Tenside oder dergleichen, in der Einspülkammer oder in der Waschflotte Vergelung auf.

Die Vergelung von Reinigungsmittelaktivstoffen führt zu einer schlechteren Dispergierbarkeit, einer verminderten Löslichkeit, einer inhomogenen Verteilung in der Waschflotte, einer verschlechterten Reinigungswirkung sowie zur Bildung von Reinigungsmittelrückständen in der Einspülkammer und/oder auf der Kleidung.

Ein weiterer Nachteil dieser im Stand der Technik bekannten Wasch- und Reinigungsmittel ist es, daß die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendeten Partikel aufgrund ihrer Größe bereits bei einer geringen Inhomogenität der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zu

deutlichen Konzentrationsunterschieden im Wasch- und Reinigungsmittel und infolge dessen auch am Verwendungsort führen. Hierdurch kann die Reinigungsleistung beeinträchtigt werden.

Um diesem Effekt entgegenzuwirken weisen die Wasch- und Reinigungsmittel häufig einen zu hohen Gehalt an Reinigungsmittelaktivstoffen, Duftstoffen, Farbstoffen und dergleichen auf.

Noch ein Nachteil der im Stand der Technik bekannten festen Waschmittel ist es, daß hohe Niotensidanteile zu klebrigen Waschmitteln führen. Es sind aber speziell die Niotenside, die insbesondere bei fettartigen Verschmutzungen, hervorragende Reinigungsleistungen besitzen.

Ein hoher Anteil an Niotensiden kann, wenn die Tenside inhomogen verteilt sind und sich speziell an der Partikeloberfläche befinden zu einer mangelnden Silierbarkeit und/oder zu durch Verklumpung schlechte Schütt-, Förder- bzw. Rieselfähigkeiten führen.

Ein weiterer Nachteil bei festen Wasch- und Reinigungsmitteln ist es, daß zu große Partikel häufig ein schlechtes Auflöseverhalten aufweisen.

Schließlich werden üblicherweise bei festen Waschmitteln Duftstoffe nach Herstellung des Pulvers oder Granulats in einem nachgeschalteten Verfahrensschritt auf die Oberfläche des Produkts aufgedüst. Nachteilig bei diesem Verfahren ist es, daß der Duftstoff dadurch im Pulver bzw. Granulat nicht eingeschlossen ist, und so von der Oberfläche leicht verdunsten kann. Um über einen verlängerten Gebrauchszeitraum am Verwendungsort einen ausreichend wahrnehmbaren Duft des Wasch- und Reinigungsmittels aufrecht zu erhalten, wird deshalb der Duftstoff überdosiert um der erhöhten Verdunstung entgegenzuwirken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorstehend genannten Nachteile im Stand der Technik zu überwinden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Wasch- und Reinigungsmittel gelöst, wobei das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel umfasst, wobei die feinen Mikropartikel einen oder mehrere Reinigungsmittelbestandteile aufweisen.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen aufgeführt, auf die im vollem Umfang Bezug genommen wird.

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, daß bei Reinigungsmittelbestandteile enthaltenden feinen Mikropartikeln der Vergelungseffekt am Verwendungsort bei Verdünnung mit einem wässrigen Medium nicht auftritt oder zumindest deutlich verringert wird. So wurde bei Tensiden, insbesondere bei Niotensiden festgestellt, daß der Vergelungseffekt in der Einspülkammer und Waschflotte nicht oder nur in einem sehr geringen Umfang auftrat.

Ferner wurde für Wasch- und Reinigungsmittel, die Reinigungsmittelbestandteile in Form feiner Mikropartikel umfassen, eine bessere Dispergierbarkeit, eine gesteigerte Lösungsgeschwindigkeit, eine homogenere Verteilung und eine verbesserte Reinigungswirkung in der Waschflotte festgestellt.

Außerdem werden Verkrustungen, beispielsweise verursacht durch mittels Vergelung gebildeter Klumpen oder dergleichen, in der Einspülkammer, in Zu- und Ableitungen durch Waschmittelrückstände verhindert oder zumindest reduziert.

Diese Wirkungen sind vermutlich, ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt zu sein, insbesondere auf den verminderten Vergelungseffekt zurückzuführen.

Ein weiterer Vorteil von Reinigungsmittelbestandteilen in Form feiner Mikropartikel ist, daß diese in Wasch- und Reinigungsmitteln eine gleichmäßigere bzw. homogenere Verteilung erlauben.

Außerdem läßt sich durch eine gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelbestandteile in Form feiner Mikropartikel, beispielsweise für Tenside, insbesondere Niotenside, bedingt durch die Stützwirkung der umgebenden Pulvermatrix des Wasch- oder Reinigungsmittels, ein höherer Gewichtsanteil, bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmittelgesamtzusammensetzung, erreichen. Die bessere Verteilung des Niotensids oder des Parfüms vermindert hierbei die Neigung zur Klebrigkeit des Gesamtproduktes. Aufgrund des verminderten Vergelungseffekts kann die Reinigungsleistung des Wasch- und Reinigungsmittels gesteigert werden, da mehr Wasch- und Reinigungsmittelpartikelbestandteile zu Beginn des Waschprozesses in Lösung gehen und so am Reinigungsprozess aktiv beteiligt sind.

Die Verteilung der Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, wie Tenside, Duftstoffe oder dergleichen, in einem feinen Mikropartikel erfolgt vorteilhafterweise durch ein Carrier-Prinzip. Beim Carrier-Prinzip muß der Duftstoff in das feine Mikropartikel hineingetragen werden, ohne es zu zerstören. Nach dem Eintragen muß das Wasch- und Reinigungsmittelbestandteil im Partikel festgehalten werden, ohne daß bei Lagerung eine Entmischung, beispielsweise Drängen an die Partikeloberfläche o.ä., stattfindet.

Da Duftstoffe wie Parfümöle hydrophob sind, führen größere Parfümölgelalte, z.B. bei Duftperlen zur Beimischung in Waschmittelzubereitungen, ebenfalls zu Dispergier- und Löslichkeitsproblemen. Feine Mikropartikel, die Duftstoff- bzw. Parfümgelalte aufweisen, führen, wie bei den Niotensiden, somit auch zu einem besseren Einspül- und Dispergierverhalten als grobe Partikel mit den gleichen Inhaltsstoffen.

Wichtig ist, daß die feinteiligen Duftstoffe, wie Parfüm- oder Tensidpartikel etc, in der gebrauchsfertigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung unzerstört enthalten sind. Werden die feinen Mikropartikel zerdrückt und/oder mit der Wasch- und Reinigungsmittel-Restmatrix vermengt, treten in Folge des Geleffekts ungünstigere Dispergier-, Löse- und Lagereigenschaften auf.

Die Verwendung von feinteiligen Duftstoff- und Tensidpartikeln in Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen, insbesondere von Tabs, Granulaten und/oder Extrudaten, ist besonders vorteilhaft.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können wenigstens einen Formkörper umfassen.

Vorzugsweise handelt es sich bei Formkörper(n) um kompaktierte Formkörper. Die Formkörper können feine Mikropartikel aufweisen. Die feinen Mikropartikel können auf der äußeren Oberfläche des Formkörpers angebracht sein, den Formkörper als solches bilden und/oder in dem Formkörper enthalten sein.

Besonders bevorzugt ist, daß die Formkörper am Verwendungsort Mikropartikel freisetzen.

Verwendungsort im Sinne dieser Erfindung ist der Ort und der Zeitpunkt zu dem die Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile zwecks Reinigung bzw. Schmutzentfernung freigesetzt werden und/oder die Wasch- und Reinigungsmittel zwecks Reinigung bzw. Schmutzentfernung aktiv werden. Die Freisetzung der Mikropartikel erfolgt vorzugsweise zu Beginn des Wasch-/Reinigungsprozesses, kann aber auch zu einem früheren oder späteren Zeitpunkt erfolgen. Der Zweck der Freisetzung kann auch eine Gewebekonditionierung oder eine Parfümierung sein.

Der Kompaktierungsgrad der Formkörper ist vorzugsweise so gewählt, daß der Formkörper am Verwendungsort feine Mikropartikel freisetzt. Die Mikropartikel besitzen ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen als grobe Partikel und verteilen sich besser im Lösungsmedium. Auf diese Weise wird bei erfindungsgemäßen Waschmitteln, wenn sich die Formkörper in der Waschflotte lösen, durch die Freisetzung feiner Mikropartikel dem Vergelungseffekt entgegengewirkt.

Geeignete Formkörper umfassen unter anderem Granulate, Extrudate, Partikel, Agglomerate, Kapseln, Tabletten, Tabs und/oder dergleichen, sowie Mischungen davon.

Diese Formkörper können auch in einer umgebenden flüssigen Waschmittel- oder Reinigerumgebung eingesetzt werden.

Ferner können die feinen Mikropartikel in dem Wasch- und Reinigungsmittel in kompaktierter und/oder nicht kompaktierter Form vorliegen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, daß die feinen Mikropartikel in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zumindest teilweise unzerstört, vorzugsweise unzerstört enthalten sind.

In kompakter Form, können die feinen Mikropartikel als solche Formkörper, wie Partikel, Agglomerate, Tabletten, wie Tabs und/oder dergleichen, sowie Mischungen davon bilden.

Bevorzugt sind solche Partikel, Agglomerate, Tabletten, wie Tabs und/oder dergleichen, sowie Mischungen davon, die am Einsatzort, beispielsweise in der Waschflotte die feinen Mikropartikel wieder freisetzen. Die feinen Mikropartikel können aber auch mit anderen Waschmittelbestandteilen zu Agglomeraten kompaktiert werden. Bevorzugt sind insbesondere sogenannte Megaperls, erhältlich von der Henkel KGaA. Bevorzugt sind solche Megaperls, die die feinen Mikropartikel am Einsatzort, beispielsweise in der Waschflotte, wieder freisetzen.

Besonders vorteilhaft ist es, daß man durch Verwendung der feinen Mikropartikel Wasch- und Reinigungsmittelagglomerate bilden kann, wie beispielsweise Megaperls, in denen mittels der Beimischung von feinen Mikropartikeln eine feinteilige, d.h. sehr gute Volumenverteilung der feinen Mikropartikel, und gleichzeitig eine gute homogene Verteilung erreicht werden kann.

Es hat sich bei dem erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel gezeigt, daß insbesondere bei Waschmitteln, Granulaten, Extrudaten und Wasch- und Reinigungsmitteltabletten, durch Verwendung von Duftstoffe aufweisenden feinen Mikropartikeln, ein Teil des Duftstoffs bereits beim Öffnen der Verpackung verduftet, wodurch ein guter Dufteindruck beim Verbraucher entsteht, aufgrund der Duftstoffe enthaltenden feinen Mikropartikel aber eine ausreichende Menge an Duftstoff im Wasch- und Reinigungsmittel verbleibt, so daß über einen verlängerten Verbrauchszeitraum, insbesondere bis zum Aufbrauch des Wasch- und Reinigungsmittels der gute Dufteindruck erhalten bleibt. Außerdem können auf diese Weise in der Waschflotte ebenfalls ausreichende Duftstoffmengen freigesetzt werden.

Der Duftstoffanteil in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere bei Waschmittelfestkörpern ist sehr gering. Üblicherweise beträgt der Gehalt 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Wasch- und Reinigungsmittels. Um eine homogene Verteilung der Duftstoffe zu gewährleisten ist eine sehr feinteilige Verteilung, die durch die feinen Mikropartikel gewährleistet werden kann, sehr vorteilhaft. Dies gilt sowohl für das Wasch- und Reinigungsmittel als solches, beispielsweise Waschmittelpulver, als auch für Wasch- und Reinigungsmittelagglomerate bzw. Waschmittelpartikel wie Megaperls, bei denen eine gleichmäßige, feinteilige Verteilung wünschenswert ist.

Herkömmliche Megaperls weisen einen Durchmesser von 1,4 mm auf und wiegen 0,1 g, d.h. bei gleichmäßiger Duftstoffverteilung über alle Megaperls und 0,5% Duftstoff ergibt sich eine Menge

von 0,5 mg Duftstoff. Als einziger Tropfen ist dies ein Tropfen mit einem Durchmesser von ca. 200 μm . Um eine möglichst optimale, gleichmäßige Verteilung des Duftstoffes innerhalb des Megaperls und an deren Oberfläche zu erreichen sind feine Mikropartikel $\leq 20 \mu\text{m}$ besonders vorteilhaft.

Der Begriff „feine Mikropartikel“ im Sinne dieser Erfindung umfasst unter anderem auch sehr kleine Partikel, wie Nanopartikel.

Die Korngrößen der feinen Mikropartikel sind $\leq 100 \mu\text{m}$, bevorzugt $\leq 50 \mu\text{m}$ und weiter bevorzugt $\leq 20 \mu\text{m}$. Die Korngrößen der feinen Mikropartikel können aber auch $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt $\leq 5 \mu\text{m}$, weiter bevorzugt $\leq 2 \mu\text{m}$, $\leq 1 \mu\text{m}$, $\leq 0,5 \mu\text{m}$, $\leq 0,1 \mu\text{m}$, $\leq 0,05 \mu\text{m}$ und sogar $\leq 0,01 \mu\text{m}$ sein.

Geeignete Korngrößen der feinen Mikropartikel sind $x_{90}=80 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt $x_{90}=5 \mu\text{m}$.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die feinen Mikropartikel der Wasch- und Reinigungsmittel eine Korngröße von zwischen 0,001 μm bis 50 μm , vorzugsweise von zwischen 0,01 μm bis 20 μm , bevorzugt von zwischen 0,05 μm bis 10 μm , weiter bevorzugt von zwischen 0,1 μm bis 5 μm , und am meisten bevorzugt von zwischen 0,5 μm bis 1 μm , auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen $\geq 10\%$, vorzugsweise $\geq 30\%$, bevorzugt $\geq 50\%$, weiter bevorzugt $\geq 70\%$, noch bevorzugter $\geq 80\%$, und am meisten bevorzugt $\geq 90\%$ der feinen Mikropartikel, bezogen auf die Gesamtanzahl der feinen Mikropartikel, eine Korngrößenverteilung von $\leq 20 \mu\text{m}$ auf.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die feinen Mikropartikel einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen werden.

Beispielsweise kann das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweisen, wobei diese feinen Mikropartikel im Wasch- und/oder Reinigungsprozeß unzerstört freigesetzt werden.

Außerdem kann das Wasch- und Reinigungsmittel Formkörper, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweisen, wobei die Formkörper unzerstörte Mikropartikel aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel auf, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, wobei $\geq 10\%$, vorzugsweise $\geq 30\%$, bevorzugt $\geq 50\%$, weiter bevorzugt $\geq 70\%$, noch bevorzugter $\geq 80\%$, und am meisten bevorzugt $\geq 90\%$ der feinen Mikropartikel, bezogen auf die Gesamtanzahl der feinen Mikropartikel

des Wasch- und Reinigungsmittel, zu Beginn der Auflösungsphase in der Wasch- und/oder Reinigungsflotte freigesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die Wasch- und Reinigungsmittel, feine Mikropartikel auf, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, wobei $\geq 10\%$, vorzugsweise $\geq 30\%$, bevorzugt $\geq 50\%$, weiter bevorzugt $\geq 70\%$, noch bevorzugter $\geq 80\%$, und am meisten bevorzugt $\geq 90\%$ der feinen Mikropartikel, bezogen auf die Gesamtanzahl der feinen Mikropartikel des Wasch- und Reinigungsmittel, zu Beginn der Auflösungsphase mit einer Korngrößenverteilung von $\leq 50 \mu\text{m}$ in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte freigesetzt werden.

Die feinen Mikropartikel können einem Verdichtungsprozeß unterworfen werden. Die Verdichtung der feinen Mikropartikel wird vorzugsweise so gewählt, daß bei der Freisetzung der feinen Mikropartikel in der Wasch- und/oder Reinigungsflotte diese unzerstört oder teilweise unzerstört freigesetzt werden. Mit der Formulierung unzerstört ist gemeint, daß die feinen Mikropartikel mit einer Korngrößenverteilung von $\leq 50 \mu\text{m}$ in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte freigesetzt werden.

Erfindungsgemäß weisen die feinen Mikropartikel Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile auf, die an Trägerstoffe absorbiert, adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein können.

Die Trägerstoffe und/oder Hüllsubstanzen können ausgewählt werden aus der Gruppe, umfassend Salze wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Acetate; organische und anorganische Säuren, wie Citronensäure, Weinsäure, Apfelsäure, Alginsäure, Glutaminsäure; Zucker, wie Saccharose, Glucose, Fructose, Sorbitol, Lactose; Stärke- und Celluloseverbindungen, wie Kartoffelstärke, Maisstärke, Reisstärke, Maniokstärke, Johannesbrotkernmehl, Cyclodextrine, Algin, Gelatine; weitere natürliche und synthetische Polymere, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyacrylsäure, Polyacrylate, Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymere, PEG; Silicate, wie Wasserglas, Zeolite, Metasilikate, Sodasilikate; Kieselensäuren; Tenside, wie Alkylbenzosulfonate, Fettalkoholsulfat, Stearate und/oder Harnstoff.

Die feinen Mikropartikel in Kombination mit Träger und/oder Hüllsubstanzen bilden Formkörper aus.

Die Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile können als Gel, in fester und/oder flüssiger Form in den erfindungsgemäßen feinen Mikropartikeln enthalten sein.

Die Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile der feinen Mikropartikel sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Gerüststoffe, Stoffe zur Einstellung des pH-Wertes, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silberschutz-

mittel, schmutzabweisende Substanzen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, üblichen Inhaltsstoffen und/oder Mischungen davon.

Üblicherweise enthält das Wasch- und Reinigungsmittel die feinen Mikropartikel mit einem Gehalt von zwischen > 0 Gew.-% und 100 Gew.-%, vorzugsweise von zwischen 0,01 Gew.-% und 90 Gew.-%, bevorzugt von zwischen 0,1 Gew.-% und 70 Gew.-%, weiter bevorzugt von zwischen 1 Gew.-% und 60 Gew.-%, noch bevorzugter von zwischen 10 Gew.-% und 50 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von zwischen 20 Gew.-% und 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feine Mikropartikel aufweisenden Wasch- und Reinigungsmittels.

Besonders bevorzugt enthält das Wasch- und Reinigungsmittel die feinen Mikropartikel mit einem Gehalt von zwischen > 0,05 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise von zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt von zwischen 0,2 Gew.-% und 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von zwischen 0,3 Gew.-% und 3 Gew.-%, noch bevorzugter von zwischen 0,4 Gew.-% und 2 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von zwischen 0,5 Gew.-% und 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feine Mikropartikel aufweisenden Wasch- und Reinigungsmittels.

Vorteilhaft ist es, daß das Mikropartikel einen Gehalt an wenigstens einem Wasch- und Reinigungsmittelbestandteil von zwischen > 0 Gew.-% und 100 Gew.-%, vorzugsweise von zwischen 1 Gew.-% und 90 Gew.-%, bevorzugt von zwischen 5 Gew.-% und 70 Gew.-%, weiter bevorzugt von zwischen 10 Gew.-% und 60 Gew.-%, noch bevorzugter von zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von zwischen 30 Gew.-% und 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feinen Mikropartikel, aufweist.

Besonders bevorzugt ist es, wenn das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel aufweist, wobei die Mikropartikel eine gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen aufweisen.

Die feine Mikropartikel enthaltenden erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in fester oder flüssiger Form vorliegen. Vorzugsweise weist das Wasch- und Reinigungsmittel mehrere Phasen auf. Noch bevorzugter ist das Wasch- und Reinigungsmittel eine temporäre Emulsion.

Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann zur Reinigung harter Oberflächen und/oder weicher Oberflächen verwendet werden.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere als Geschirrspülmittel, Allzweckreiniger, Badreiniger, Fußbodenreiniger, Autoreiniger, Glasreiniger, Möbelpflegemittel bzw. Reiniger, Fassadenreiniger, Waschmittel und/oder dergleichen verwendet werden.

Weiter ist das Wasch- und Reinigungsmittel zur Reinigung von Haaren, Fasern, Textilien, Teppichen, Bekleidungsstücken, Lebensmitteln und/oder dergleichen geeignet.

Soweit nicht anders angegeben beziehen sich Gewichtsangaben auf die Gesamtzusammensetzung des feine Mikropartikel aufweisenden Wasch- und Reinigungsmittels.

Der Begriff Reinigungsmittelbestandteil im Sinne dieser Erfindung steht für Reinigungsmittelbestandteile und Waschmittelbestandteile, wenn nicht anders angegeben.

Erfindungsgemäß können alle im Stand der Technik bekannten Wasch- und Reinigungsmittel verwendet werden, soweit diese feine Mikropartikel enthalten können.

Es versteht sich von selbst, daß die feinen Mikropartikel die zur Herstellung der Mikropartikel verwendeten Reinigungsbestandteile aufweisen.

Die feinen Mikropartikel können einen und/oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile aufweisen. Vorzugsweise weisen die feinen Mikropartikel einen Aktivgehalt von einem oder mehreren Wasch- und/oder Reinigungsmittelbestandteilen auf.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können Mischungen von in ihrer Zusammensetzung gleichen oder unterschiedlichen, feinen Mikropartikeln mit einem und/oder mehreren Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen aufweisen.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die feinen Mikropartikel im Wasch- und Reinigungsmittel homogen verteilt sind.

Nachfolgend werden die geeigneten Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile im einzelnen näher erläutert.

Gerüststoffe

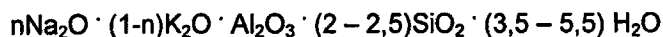
Die erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel der Wasch- und Reinigungsmittel können als Gerüststoff bzw. Builder alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, eingesetzten Gerüststoffe enthalten, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der

angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6. Insbesondere bevorzugt sind amorphe Silikate.

Ein verwendbarer feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel der Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate enthalten sein. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Der Gehalt der feinen Mikropartikel der Wasch- und Reinigungsmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die feinen Mikropartikel auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind

beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Wasch- und Reinigungsmittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, in den feinen Mikropartikeln einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zur Herstellung der feinen Mikropartikel zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Geeignete polymere Polycarboxylate zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer

relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der feine Mikropartikel enthaltenden Wasch- und/oder Reinigungsmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten liegt im üblichen Rahmen und beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Wasch- und Reinigungsmittels.

Insbesondere bevorzugt zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018.

Ebenso zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere zur Herstellung der feinen Mikropartikel geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus

Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die feinen Mikropartikel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Inhaltsstoffe

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der feinen Mikropartikel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate wie die oben erwähnten löseverzögerten Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der feine Mikropartikel enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Wasch- und Reinigungsmittel. Der Gehalt der feine Mikropartikel enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel an Natriumsilikat beträgt - falls es nicht als Buildersubstanz eingesetzt werden soll, im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, ansonsten darüber, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Wasch- und Reinigungsmittel.

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Sonstige Bestandteile

Zu den sonstigen Bestandteilen der feinen Mikropartikel die verwendbar sind zählen beispielsweise Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duft sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Mittel zur Einstellung des pH-Wertes

Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Waschmitteln, können die feinen Mikropartikel auch saure Salze oder leicht alkalische Salze aufweisen. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder die obengenannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure.

Tenside

Als Tenside zur Herstellung der feinen Mikropartikel können vorzugsweise Anion-, Kation-, Ampho- und/oder Niotenside verwendet werden, wobei anionische Tenside und nichtionische Tenside bevorzugt sind. Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und Inhaltsstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen feine Mikropartikel umfassenden Wasch- und Reinigungsmitteln bzw. erfindungsgemäß hergestellten feine Mikropartikel umfassenden Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein sollten. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Aniontenside

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet. Auch geeignet sind Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%.

Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten die vorgenannten Schwefelsäuremonoesterderivate aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfo-

succinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Tri-ethanolamin, in den feinen Mikropartikeln vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen feinen Mikropartikeln der Wasch- und Reinigungsmitteln zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- und Reinigungsmittels, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Wasch- und Reinigungsmittelgewicht, enthalten

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen feinen Partikeln vorzugsweise in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden, sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

Niotenside

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol

Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside zur Herstellung der feinen Mikropartikel, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können als Tenside eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Wasch- und Reinigungsmittel an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte feine Mikropartikel enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel weisen APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können zur Herstellung der feinen Mikropartikel geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Als weitere Tenside kommen zur Herstellung der feinen Mikropartikel sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

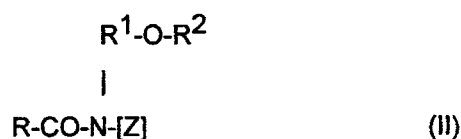
Eingesetzt werden können aber auch zur Herstellung der feinen Mikropartikel Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Weitere geeignete Tenside zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bei der Herstellung der feinen Mikropartikel kommen als Tenside prinzipiell ebenfalls alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nicht-ionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten

Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C_{10} bis C_{18} , bevorzugt zwischen C_{12} und C_{16} , wie z. B. C_{11} -, C_{12} -, C_{13} -, C_{14} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{17} - und C_{18} -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Bleichmittel

Die feinen Mikropartikel können auch Bleichmittel aufweisen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Der Gehalt der feine Mikropartikel enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Wasch- und Reinigungsmittel, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß die Herstellung reiner, feiner Mikropartikel möglich ist. Sollen solche Bleichmittel zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist der Einsatz von Natriumpercarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sind.

Es können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxy-

benzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimido-peroxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den feinen Mikropartikeln können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Bleichaktivatoren

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in den feinen Mikropartikeln enthalten sein. Als Bleichaktivatoren zur Herstellung der feinen Mikropartikel können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können zur Herstellung der feinen Mikropartikel auch sogenannte Bleichkatalysatoren verwendet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Bleichaktivatoren können zur Herstellung der feinen Mikropartikel auch die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind, verwendet werden. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte feine Mikropartikel aufweisende Wasch- und Reinigungsmittel, enthalten.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, das den feine Mikropartikel Mitteln übliche Schauminhibitoren zugesetzt sind. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C18-C24-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Die feinen Mikropartikel können als Salze auch Polyphosphonsäuren aufweisen, vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpenta-methylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feine Mikropartikel enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel.

Enzyme

Als Enzyme kommen zur Herstellung der feinen Mikropartikel insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind solche die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

Für die Herstellung der feinen Mikropartikel kommen neben den vorstehend genannten Enzymen zusätzlich noch Cellulasen in Betracht. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme oder Enzymmischungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, bezogen auf die feine Mikropartikel umfassende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, betragen.

Enzymstabilisatoren

Zusätzlich zu Phosphonaten können die feinen Mikropartikel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können die Mikropartikel Natriumformiat enthalten. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch

Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren

Die feinen Mikropartikel können auch Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feinen Mikropartikel enthaltenen Wasch- und Reinigungsmittel, eingesetzt.

Silberschutzmittel

Erfindungsgemäß können zur Herstellung der feinen Mikropartikel, insbesondere für maschinelle Wasch- und Reinigungsmittel von Geschirr, zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren verwendet werden, wobei Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein zur Herstellung der feinen Mikropartikel können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol zu verwenden. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können, diese sind auch zur Herstellung der feinen Mikropartikel geeignet. Bei chlorfreien Reinigern werden zur Herstellung der feinen Mikropartikel besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen verwendet. Auch salz- und

komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce können zur Herstellung der feinen Mikropartikel verwendet werden. Bevorzugt zur Herstellung der feinen Mikropartikel sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt werden.

Schmutzabweisende Substanzen

Zusätzlich können zur Herstellung der feinen Mikropartikel können auch schmutzabweisende Substanzen verwendet werden, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zur Herstellung der feinen Mikropartikel zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller

Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden zur Herstellung der feinen Mikropartikel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für zur Herstellung der feinen Mikropartikel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an: Der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in *G. Jakobi, A. Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100*, zu finden. Ge-

eignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Duftstoffe

Duftstoffe können den zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Wasch- und Reinigungsmittel zu verbessern und dem Verbraucher neben der Reinigungsleistung und dem Farbeindruck ein sensorisch "typisches und unverwechselbares" Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclohexenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in das feine Mikropartikel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf die feinen Mikropartikel aufzubringen. Hierdurch wird eine verbesserte Haftung des Parfüms auf der Wäsche erreicht. Außerdem wird eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft des Wasch- und Reinigungsmittel und der behandelten Textilien erreicht.

Als solche Trägermaterialien die zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel geeignet sind, haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Desintegrationshilfsmittel

Um den Zerfall der feinen Mikropartikel zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte feine Mikropartikel aufweisende Wasch- und Reinigungsmittel enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Wasch- und Reinigungsmittelgewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel die zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel geeignet sind, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte feine Mikropartikel aufweisende Wasch- und Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen ge-

gen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen.

Farbstoffe

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zu verbessern, können die feinen Mikropartikel aus Farbstoffen gebildet oder mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden, wobei bevorzugt die aufhellerhaltige(n) Phase(n) die Gesamtmenge an Farbstoff(en) enthält/enhalten. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Wasch- und Reinigungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für die Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol®

Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel, gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillianz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- bzw. Reinigungsmittel. Da die Farbstoffe vorzugsweise in einer Phase, d.h. einem kleineren Teilbereich der Formkörper eingesetzt werden, kann der Gehalt der Phase an Farbstoffen durchaus höher liegen.

Feine Mikropartikel lassen sich beispielsweise durch Mahlen herstellen, wobei in Luftstrahlmühlen Mikropartikelgrößen von unter 10 µm erhalten werden können. Für noch kleinere Mikropartikel, wie Nanopartikel, können die im Stand der Technik bekannten Verfahren verwendet werden.

Weitere geeignete Verfahren zur Herstellung der feinen Mikropartikel, insbesondere von Nanopartikeln, sind nachstehend aufgeführt:

Kristallisationsverfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Kristallisation aus Lösungen mit großer Übersättigung, um so möglichst viele Kristallkeime zu erzeugen. Hierbei muß die Übersättigung möglichst im gesamten Medium, in dem die Kristallisation stattfindet, gleich hoch sein, damit praktisch an allen Stellen viele Keime für ein feinteiliges Kristallinat anfallen. Die Übersättigung aus Lösungen kann beispielsweise durch starke Abkühlung des Lösungsmittels, durch schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels, durch sehr schnelle Zugabe eines Antisolvents oder eines verdrängenden anderen Stoffes, z.B. Salzzugabe, durch Veränderung des pH-Wertes o.ä., je nach Lösungsverhalten des zu gewinnenden Stoffes, eingestellt werden. Geeignete Verfahren, deren Prinzip der Kristallisation auf einer hohen Übersättigung beruhen, umfassen Sprühprozesse, wie Sprühtrock-

nung, Versprühen in ein Antisolvent, siehe WO 90/03782 auf die im vollen Umfang bezug genommen wird, und Sprühprozesse mit gleichzeitiger Kühlung (Direct Contact Cooling).

Erstarrung aus versprühter Schmelze

Bei diesem Verfahren werden die erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel durch eine entsprechend feine Verdüsung der Schmelze erreicht, wobei die feinen Mikropartikel erst erstarren müssen bevor eine Reagglomeration stattfinden kann, z.B. Jet Priller von GMF Gouda.

Zum Beispiel mit dem PGSS-Prozess, siehe EP 0744992 auf die hier im vollen Umfang bezug genommen wird (?), ist eine Kühlung, Erstarrung und Lösungsmittelverdampfung in einem unter Erhalt der erfindungsgemäßen feinen Mikropartikel möglich.

Fällungsreaktionen

Hierbei werden Reaktionen in Lösungen durchgeführt, wobei das Reaktionsprodukt im Gegensatz zu den Edukten im Lösungsmedium nicht oder nur gering löslich ist. Dadurch entsteht lokal eine sehr große Übersättigung, die zu entsprechend feinteiligem kristallisiertem Produkt führt. Dies ist auch als Sprühprozeß besonders effektiv – „Spray conversion Process“.

Eine Erzeugung von erfindungsgemäßen feinen Mikropartikeln im Nanopartikelbereich kann durch reaktive Umsetzung auch in der Bulkphase durchgeführt werden, wobei häufig eine Feinverteilung eines Reaktionspartners vor der Reaktion durchgeführt wird – z.B.–Coazervation mit vorheriger Dispersion bei Mikroverkapselung; Feinvermahlung eines metallischen Precursors in einem Trägermedium bei der Herstellung von Keramikpulvern.

Je nach eingesetztem Waschmittelbestandteil, beispielsweise Duftstoff und/oder Tensid, ist das jeweils für die Herstellung der feinen Mikropartikel geeignete Verfahren auszuwählen.

Die feinen Tensid- und Parfüm-Mikropartikel können vorzugsweise in drei Angebotsformen eingesetzt werden:

- als Reinstoffpartikel
- als Mikrocompound auf einem ebenfalls feinteiligen Träger
- als feinste Mikropartikel (fest oder als Tropfen) in einer größeren Trägermatrix.

Die Beispiele 1 und 3 sind Vergleichsbeispiele. Hingegen betrifft das Beispiel 2 eine erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel - Zusammensetzung mit feinen Mikropartikeln.

Beispiel 1:

Waschmittel-Extrudat mit hohem Parfümölgelhalt

Rezeptur 1:

Tensidgranulat	75,00%
PEG 4000	4,00%
Zeolith A	15,00%
Parfümöl	6,00%

Tensidgranulat:

C ₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfonat	15,4 %
C ₁₂₋₁₈ Fettalkoholsulfat	6,7%
Seife	1,6%
Natriumcarbonat	22,9%
Zeolith A	45%
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	1,6%
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,5%
Wasser, Salze	1,3%

Die festen Bestandteile werden in einem Mischer vorgemischt (Lödige-Pflugscharmischer), dabei wird das Parfümöl flüssig zugegeben.

Nach dem Mischen wurde das Vorgemisch in einem Doppelschneckenextruder zu Extrudaten (Durchmesser: 1,4 mm) verarbeitet.

Es ergab sich ein rieselfähiges Extrudat, dessen Auflösungsverhalten mit dem L-Test untersucht wurde.

Rückstandsbestimmung (L-Test):

- 1000 ml Stadtwasser, werden bei 30 °C in ein 2000 ml Becherglas geben;
- Einschalten des Rührers bei festgelegter Rührerdrehzahl;
- Einstreuen der Festgesetzte Menge des zu testenden Waschmittels und 90 Sekunden lösen (Stoppuhr);

- anschließend sofort die Waschlauge durch ein Sieb (Handwaschtest) abgießen;
- anschließend Trocknen der Siebe im Trockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz ; und
- Auswiegen des Waschmittelmittelrückstands.

Beispiel 2:

Waschmittel-Extrudat mit hohem Parfümölgelhalt

Rezeptur 2:

Tensidgranulat	66,00%
PEG 4000	4,00%
Zeolith A	15,00%
Parfümcompound	15,00%

Zusammensetzung des Tensidgranulats wie in Rezeptur 1.

Das Parfümcompound enthält 40% Parfümöl. In der Gesamt Rezeptur ergibt sich somit ein Parfümölgelhalt von 6%, wie in Rezeptur 1. Das Parfümcompound lag dabei als feines Mikropartikel, mit einer Korngröße $x_{90}=25 \mu\text{m}$, vor. Als Trägermaterial wurden Zeolith A, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer und Cyclodextrin eingesetzt.

Alle Rezepturbestandteile wurden im Lödige-Mischer zu einem Vorgemisch verarbeitet, wobei das Parfümöl dem Vorgemisch nicht wie bei Rezeptur 1 als reine Flüssigkeit, sondern in Form feiner Mikropartikel zugegeben wurde. Die feinen Mikropartikel mit o.g. Korngröße enthielten dabei Trägersubstanz und Parfümöl, das Parfümöl lag somit im Vorgemisch in mikropartikulärer Form vor. Die Weiterverarbeitung des Vorgemischs erfolgte wie bei Rezeptur 1. Nach der Extrusion wurden somit kompaktierte Formkörper enthaltend feine parfümölhaltige Mikropartikel erhalten.

Es ergab sich ein rieselfähiges Extrudat, dessen Auflösungsverhalten mit dem L-Test untersucht wurde.

Beispiel 3:

Waschmittel-Extrudat mit hohem Parfümölgelhalt

Rezeptur 3:

Tensidgranulat	66,00%
PEG 4000	4,00%
Zeolith A	15,00%
Compoundmaterial ohne Parfümö1	9%
Parfümö1	6,00%

Die Zusammensetzung des Tensidgranulats ist dieselbe wie in Rezeptur 1.

Das Compoundmaterial entspricht dem Trägermaterial des Parfümcompounds aus der Rezeptur 2, allerdings ohne Parfümö1.

Parfümö1 wurde, wie in Rezeptur 1, als Flüssigkeit dem Mischer zugegeben.

Die Weiterverarbeitung des Vorgemisches erfolgte wie bei Rezeptur 1.

Es ergab sich ein rieselfähiges Extrudat, dessen Auflösungsverhalten mit dem L-Test untersucht wurde.

Vergleich der L-Test-Werte der Extrudate:

	L-Test-Rückstand
Beispiel 1 Extrudate nach Rezeptur 1 (Vergleich)	25%
Beispiel 2 Extrudate nach Rezeptur 2 (erfindungsgemäß)	12%
Beispiel 3 Extrudate nach Rezeptur 3 (Vergleich)	27%

Wie aus den Werten zu ersehen ist, ergibt sich für Rezeptur 2 (Beispiel 2) ein deutlich günstigeres Auflösungs- bzw. Dispergierverhalten als für Rezeptur 1 und 3. Die Unterschiede ergeben sich dabei nicht aus den unterschiedlichen Rezepturanteilen (Rezeptur 2 gegen Rezeptur 1), sondern aus der Art der Rohstoffkonfektionierung des Parfümöls (Vergleich Rezeptur 2 – feine Mikropartikel - gegen Rezeptur 3). Der Austausch von Tensidgranulat gegen Trägercompound ohne Parfümö1 (Rezeptur 3 gegen Rezeptur 1) hat im betrachteten Rahmen nur geringen Einfluß auf das Dispergierverhalten.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel umfasst, wobei die feinen Mikropartikel einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile aufweisen.
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel wenigstens einen Formkörper umfasst.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Formkörpern um kompaktierte Formkörper handelt.
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper feine Mikropartikel aufweisen.
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß $\geq 10\%$, vorzugsweise $\geq 30\%$, bevorzugt $\geq 50\%$, weiter bevorzugt $\geq 70\%$, noch bevorzugter $\geq 80\%$, und am meisten bevorzugt $\geq 90\%$ der feinen Mikropartikel, bezogen auf die Gesamtanzahl der feinen Mikropartikel, eine Korngrößenverteilung von $\leq 20\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Mikropartikel eine Korngröße von zwischen $0,001\text{ }\mu\text{m}$ bis $50\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von zwischen $0,01\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt von zwischen $0,05\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$, weiter bevorzugt von zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$, und am meisten bevorzugt von zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$, aufweisen.
7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Mikropartikel Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile aufweisen, die an Trägerstoffe absorbiert, adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sind.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerstoffe und/oder Hüllsubstanzen ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Salze, organische und anorganische Säuren, Zucker, Stärke-

und Celluloseverbindungen, weitere natürliche und synthetische Polymere, Silicate und Kieselsäuren, Tenside und/oder Harnstoff.

9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile als Gel, in fester und/oder flüssiger Form in den feinen Mikropartikeln enthalten sind.
10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile der feinen Mikropartikel ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Gerüststoffe, Stoffe zur Einstellung des pH-Wertes, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silberschutzmittel, schmutzabweisende Substanzen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, üblichen Inhaltsstoffen und/oder Mischungen davon.
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasch- und Reinigungsmittel die feinen Mikropartikel mit einem Gehalt von zwischen > 0 Gew.-% und 100 Gew.-%, vorzugsweise von zwischen 0,01 Gew.-% und 90 Gew.-%, bevorzugt von zwischen 0,1 Gew.-% und 70 Gew.-%, weiter bevorzugt von zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von zwischen 1 Gew.-% und 60 Gew.-%, noch bevorzugter von zwischen 10 Gew.-% und 50 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von zwischen 20 Gew.-% und 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feinen Mikropartikel aufweisenden Wasch- und Reinigungsmittel.
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mikropartikel einen Gehalt an wenigstens einem Wasch- und Reinigungsmittelbestandteil von zwischen > 0 Gew.-% und 100 Gew.-%, vorzugsweise von zwischen 1 Gew.-% und 90 Gew.-%, bevorzugt von zwischen 5 Gew.-% und 70 Gew.-%, weiter bevorzugt von zwischen 10 Gew.-% und 60 Gew.-%, noch bevorzugter von zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von zwischen 30 Gew.-% und 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des feinen Mikropartikel, aufweist.
13. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel aufweist, wobei die Mikropartikel eine gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen aufweisen.

14. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das feine Mikropartikel enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel in fester oder flüssiger Form vorliegt, vorzugsweise weist das Wasch- und Reinigungsmittel mehrere Phasen auf und noch bevorzugter ist das Wasch- und Reinigungsmittel eine temporäre Emulsion.
15. Wasch- und Reinigungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweist.
16. Wasch- und Reinigungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweist, wobei diese feinen Mikropartikel im Wasch- und/oder Reinigungsprozeß unzerstört freigesetzt werden.
17. Wasch- und Reinigungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel Formkörper, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweist, wobei die Formkörper unzerstörte Mikropartikel aufweisen.
18. Wasch- und Reinigungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweist, wobei $\geq 10\%$, vorzugsweise $\geq 30\%$, bevorzugt $\geq 50\%$, weiter bevorzugt $\geq 70\%$, noch bevorzugter $\geq 80\%$, und am meisten bevorzugt $\geq 90\%$ der feinen Mikropartikel, bezogen auf die Gesamtanzahl der feinen Mikropartikel des Wasch- und Reinigungsmittel, zu Beginn der Auflösungsphase in der Wasch- und/oder Reinigungsflotte freigesetzt werden.
19. Wasch- und Reinigungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel, die einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen wurden, aufweist, wobei $\geq 10\%$, vorzugsweise $\geq 30\%$, bevorzugt $\geq 50\%$, weiter bevorzugt $\geq 70\%$, noch bevorzugter $\geq 80\%$, und am meisten bevorzugt $\geq 90\%$ der feinen Mikropartikel, bezogen auf die Gesamtanzahl der feinen Mikropartikel des Wasch- und Reinigungsmittel, zu Beginn der Auflösungsphase mit einer Korngrößenverteilung von $\leq 50 \mu\text{m}$ in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte freigesetzt werden.

20. Verwendung des Wasch- und Reinigungsmittels nach einem der vorherigen Ansprüche zur Reinigung harter Oberflächen und/oder weicher Oberflächen.
21. Verwendung des Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche als Geschirrspülmittel, Allzweckreiniger, Badreiniger, Fußbodenreiniger, Autoreiniger, Glasreiniger, Möbelpflegemittel, Möbelreiniger, Fassadenreiniger, Waschmittel und/oder dergleichen.
22. Verwendung des Wasch- und Reinigungsmittels nach einem der vorherigen Ansprüche zur Reinigung von Haaren, Fasern, Textilien, Teppichen, Bekleidungsstücken, Lebensmitteln und/oder dergleichen.
23. Verfahren zur Herstellung des Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasch- und Reinigungsmittel feine Mikropartikel, feine Mikropartikel aufweisende Formkörper und/oder Mischungen davon zugesetzt sind.
24. Verfahren zur Herstellung des Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung von Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile aufweisenden Formkörpern die feinen Mikropartikel einem mechanischen Verdichtungsprozeß unterworfen werden.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 55 676 A (HENKEL KGAA) 8 June 2000 (2000-06-08) claims 1-3 ---	1,5-14, 20-22
X	DE 198 28 579 A (HENKEL KGAA) 30 December 1999 (1999-12-30) claims 1,3,4 ---	1-3,5,6, 9-14,17, 20-22
X	WO 99 10467 A (CLIGNET PAUL ;ICI PLC (GB)) 4 March 1999 (1999-03-04) page 5, line 4 - line 8 claims 1,10,11,14-16 --- -/--	1-6,9, 11-14,22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2002

Date of mailing of the international search report

20/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rasmusson, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 953 631 A (ECOLAB INC) 3 November 1999 (1999-11-03) page 2, line 5 - line 11 claims 1,6 ---	1,5,6, 9-14,20, 21
X	EP 0 987 317 A (TOTO LTD) 22 March 2000 (2000-03-22) page 10, line 36 - line 45 claims 1,5 ---	1,5,6, 9-14,20, 21
X	US 5 904 758 A (KUCALA III JOHN T) 18 May 1999 (1999-05-18) column 3, line 62 -column 4, line 10 claim 1 ---	1,5,6,9, 11-14, 20,21
X	WO 01 00766 A (UNILEVER PLC) 4 January 2001 (2001-01-04) page 6, line 19 -page 7, line 22 claims 1,5,7 ---	1,5,6,9, 11-14, 20,21
X	EP 0 340 989 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8 November 1989 (1989-11-08) claims 1,3 ---	1,5,6, 9-14,21
X	US 3 418 243 A (HOXIE ORVILLE D) 24 December 1968 (1968-12-24) column 2, line 43 - line 64 claim 1 -----	1,5,6,9, 11-14, 20,22

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19855676	A	08-06-2000	DE 19855676 A1	08-06-2000
			WO 0032736 A1	08-06-2000
			EP 1135455 A1	26-09-2001
DE 19828579	A	30-12-1999	DE 19828579 A1	30-12-1999
			WO 0000581 A1	06-01-2000
WO 9910467	A	04-03-1999	AU 8815998 A	16-03-1999
			BR 9811236 A	15-08-2000
			CN 1270627 T	18-10-2000
			EP 1005523 A1	07-06-2000
			WO 9910467 A1	04-03-1999
			JP 2001514305 T	11-09-2001
			TW 449618 B	11-08-2001
			ZA 9807384 A	22-02-1999
EP 0953631	A	03-11-1999	US 6194371 B1	27-02-2001
			AU 2362599 A	11-11-1999
			EP 0953631 A1	03-11-1999
EP 0987317	A	22-03-2000	JP 3250607 B2	28-01-2002
			JP 10337526 A	22-12-1998
			AU 7550598 A	21-12-1998
			BR 9810241 A	05-09-2000
			EP 0987317 A1	22-03-2000
			CN 1259162 T	05-07-2000
			WO 9855573 A1	10-12-1998
			JP 11050006 A	23-02-1999
US 5904758	A	18-05-1999	AU 3211397 A	09-12-1997
			WO 9744403 A1	27-11-1997
WO 0100766	A	04-01-2001	AU 4405600 A	31-01-2001
			BR 0011929 A	19-03-2002
			WO 0100766 A1	04-01-2001
			EP 1190029 A1	27-03-2002
EP 0340989	A	08-11-1989	US 4892673 A	09-01-1990
			AU 616964 B2	14-11-1991
			AU 3394989 A	02-11-1989
			BR 8902044 A	10-04-1990
			DK 214989 A	03-11-1989
			EP 0340989 A2	08-11-1989
			JP 2118000 A	02-05-1990
			MX 163649 B	10-06-1992
			NZ 228792 A	28-05-1991
			ZA 8902930 A	28-12-1990
US 3418243	A	24-12-1968	BE 668163 A	01-12-1965
			CA 786292 A	
			DE 1519045 A1	18-12-1969
			GB 1066001 A	19-04-1967
			LU 49042 A	15-09-1965
			NL 6509963 A	05-07-1966

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D17/00 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 55 676 A (HENKEL KGAA) 8. Juni 2000 (2000-06-08) Ansprüche 1-3	1, 5-14, 20-22
X	DE 198 28 579 A (HENKEL KGAA) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Ansprüche 1, 3, 4	1-3, 5, 6, 9-14, 17, 20-22
X	WO 99 10467 A (CLIGNET PAUL ; ICI PLC (GB)) 4. März 1999 (1999-03-04) Seite 5, Zeile 4 - Zeile 8 Ansprüche 1, 10, 11, 14-16	1-6, 9, 11-14, 22
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rasmusson, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 953 631 A (ECOLAB INC) 3. November 1999 (1999-11-03) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 11 Ansprüche 1,6 ----	1,5,6, 9-14,20, 21
X	EP 0 987 317 A (TOTO LTD) 22. März 2000 (2000-03-22) Seite 10, Zeile 36 - Zeile 45 Ansprüche 1,5 ----	1,5,6, 9-14,20, 21
X	US 5 904 758 A (KUCALA III JOHN T) 18. Mai 1999 (1999-05-18) Spalte 3, Zeile 62 -Spalte 4, Zeile 10 Anspruch 1 ----	1,5,6,9, 11-14, 20,21
X	WO 01 00766 A (UNILEVER PLC) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Seite 6, Zeile 19 -Seite 7, Zeile 22 Ansprüche 1,5,7 ----	1,5,6,9, 11-14, 20,21
X	EP 0 340 989 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8. November 1989 (1989-11-08) Ansprüche 1,3 ----	1,5,6, 9-14,21
X	US 3 418 243 A (HOXIE ORVILLE D) 24. Dezember 1968 (1968-12-24) Spalte 2, Zeile 43 - Zeile 64 Anspruch 1 -----	1,5,6,9, 11-14, 20,22

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 19855676	A	08-06-2000	DE	19855676	A1		08-06-2000	
			WO	0032736	A1		08-06-2000	
			EP	1135455	A1		26-09-2001	
DE 19828579	A	30-12-1999	DE	19828579	A1		30-12-1999	
			WO	0000581	A1		06-01-2000	
WO 9910467	A	04-03-1999	AU	8815998	A		16-03-1999	
			BR	9811236	A		15-08-2000	
			CN	1270627	T		18-10-2000	
			EP	1005523	A1		07-06-2000	
			WO	9910467	A1		04-03-1999	
			JP	2001514305	T		11-09-2001	
			TW	449618	B		11-08-2001	
			ZA	9807384	A		22-02-1999	
EP 0953631	A	03-11-1999	US	6194371	B1		27-02-2001	
			AU	2362599	A		11-11-1999	
			EP	0953631	A1		03-11-1999	
EP 0987317	A	22-03-2000	JP	3250607	B2		28-01-2002	
			JP	10337526	A		22-12-1998	
			AU	7550598	A		21-12-1998	
			BR	9810241	A		05-09-2000	
			EP	0987317	A1		22-03-2000	
			CN	1259162	T		05-07-2000	
			WO	9855573	A1		10-12-1998	
			JP	11050006	A		23-02-1999	
US 5904758	A	18-05-1999	AU	3211397	A		09-12-1997	
			WO	9744403	A1		27-11-1997	
WO 0100766	A	04-01-2001	AU	4405600	A		31-01-2001	
			BR	0011929	A		19-03-2002	
			WO	0100766	A1		04-01-2001	
			EP	1190029	A1		27-03-2002	
EP 0340989	A	08-11-1989	US	4892673	A		09-01-1990	
			AU	616964	B2		14-11-1991	
			AU	3394989	A		02-11-1989	
			BR	8902044	A		10-04-1990	
			DK	214989	A		03-11-1989	
			EP	0340989	A2		08-11-1989	
			JP	2118000	A		02-05-1990	
			MX	163649	B		10-06-1992	
			NZ	228792	A		28-05-1991	
			ZA	8902930	A		28-12-1990	
US 3418243	A	24-12-1968	BE	668163	A		01-12-1965	
			CA	786292	A			
			DE	1519045	A1		18-12-1969	
			GB	1066001	A		19-04-1967	
			LU	49042	A		15-09-1965	
			NL	6509963	A		05-07-1966	